

WON TO JP 57-123851

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C04B 15/06; C08L 83/02 C09K 3/18		A1	(11) 国際公開番号 WO 82/02546
			(43) 国際公開日 1982年8月5日 (05. 08. 82)
(21) 国際出願番号 PCT/JP81/00416		(74) 代理人 伊藤士 長谷川 一 (HASEGAWA, Hajime), 外 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成工業株式会社特許部内 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1981年12月25日 (25. 12. 81)		(81) 指定国 AU, DE, GB, NL, US. 添付公開書類 国際簡易報告書	
(31) 優先権主張番号 特願昭56-6667			
(32) 優先日 1981年1月20日 (20. 01. 81)			
(33) 優先権主張国 JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化成工業株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 伏木 康 (FUSHIKI, Takeshi) [JP/JP] 〒232 神奈川県横浜市南区六ツ川3丁目85番6号 Kanagawa, (JP) 小栗康生 (OGURI, Yasuo) [JP/JP] 〒154 東京都世田谷区豪徳寺1丁目56番4号 Tokyo, (JP) 田川 雄 (TAGAWA, Tooru) [JP/JP] 〒194 東京都町田市小川1丁目13番1号 Tokyo, (JP) 金子 雄 (KANEKO, Masoru) [JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市緑区鶴志田町81番地 Kanagawa, (JP)			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING WATER-REPELLING CALCIUM SILICATE MOLDING

(54) 発明の名称 発水性珪酸カルシウム成形体の製造法

(57) Abstract

A process for producing water-repelling calcium silicate molding suited as fire-resistant coating material, fire-resistant thermal insulant, or heat insulation material, which comprises adding an emulsion obtained by emulsifying dimethylpolysiloxane and/or derivative thereof with an anionic surfactant to an aqueous slurry containing calcium silicate hydrate, dehydrating and molding the resulting mixture, and drying optionally after steam curing.

(57) 要約

珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシリコン及び/又はその誘導体のエマルションを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することにより、耐火被覆材、耐火断熱材、あるいは、保温・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体を得る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために
使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BE	ベルギー	LK	スリランカ
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴー	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CN	カメルーン	NL	オランダ
DE	ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チエード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国

- 1 -

明 紹 書

発明の名称

撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法

技術分野

5 本発明は、珪酸カルシウム成形体の製造方法に関するものである。

背景技術

一般に、耐火被覆材、耐火断熱材、保温・保冷材に用いられる珪酸カルシウム成形体は熱伝導率が低いこと 10 が要求され、近年、低嵩密度で高強度の製品が生産されるようになつた。

しかししながら、製品の軽量化は本質的な空隙率の増大、即ち、潜在的な吸水量の増大をもたらす。そのため、一旦吸水すれば熱伝導率の著しい上昇が起つて、 15 断熱材、保温・保冷材としての機能を低下させるという欠点があつた。

このため、撥水性を有する珪酸カルシウム成形体を得る試みが種々なされている。例えば、アルカリメチルシリコネートを含有する撥水剤を珪酸カルシウム成形体の表面に刷毛塗りし、次いで、乾燥する方法が知られている。 20



- 2 -

しかしながら、この様な従来法を、等に低嵩密度の珪酸カルシウム成形体に適用しても、未だ表面撥水性は十分とはいえず、また、施工現場において寸法合せ等のために実施される切削、破断等により新たに生じた面に対しては改めてその面に撥水剤を塗布し、乾燥しなければならないので施工手間がかかる等著しく不便であつた。

発明の開示

本発明の目的は、嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部迄均一に撥水化されており、耐火被覆材、耐火断熱材、或いは、保温・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体を提供することにある。

しかし、かかる目的は、本発明に従い、水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び/またはその誘導体のエマルションを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することにより容易に達成される。

以下本発明を詳縦に説明する。

本発明で使用される珪酸カルシウム水和物スラリーは、公知の方法に従つて得られたものが使用出来る。

BUREAU
OMPI

- 3 -

即ち、水中に分散させた珪酸原料および石灰原料を加熱下反応させることにより得られた珪酸カルシウム水和物、好ましくは、沈降体積が $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のトバモライトグループの化合物から成る珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーが使用できる。
5

珪酸原料としては珪藻土、珪石等の天然品あるいはシリコンダスト、湿式珪酸製造プロセスで副生する珪沸化水素酸と水酸化アルミニウムとを反応させて得られるシリカ（以下単に湿式珪酸副生シリカという）等の工業副産物が挙げられる。これらの珪酸原料は非晶質でも結晶質でもよいが、珪藻土、湿式珪酸副生シリカ、シリコンダスト等の非晶質のものが沈降体積 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の珪酸カルシウム水和物を製造し易いので好ましい。
10

石灰原料としては生石灰、消石灰、カーバイド等の従来公知のものを使用することができる。
15

珪酸原料と石灰原料の配合モル比(CaO/SiO_2)は通常 $0.7 \sim 1.2$ の範囲から選ばれる。そしてこれら両原料は固形原料分に対して 1.5 重量倍以上の水に分散され、常法に従い $80 \sim 230^\circ\text{C}$ 、 30 分～ 10 時間水熟反応すれば、珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリーが得られる。
20

珪酸カルシウム水和物は一般にテーラー (E. F. W. Taylor) 著 「ザケミストリーオブセメント (The



- 4 -

Chemistry of Cements)」第1巻第182頁表Ⅱに示す分類に従つて整理されるが、本発明においては、トバモライトゲル、C-S-H(Ⅲ)、C-S-H(Ⅳ)及び結晶性トバモライトから選ばれるトバモライトグループの化合物、或いはゾノトライトのいずれであつてもよい。

本発明において水性スラリー中の珪酸カルシウム水和物は、沈降体積が15cm³/g以上であることが好ましい。

ここで沈降体積とは次式(I)によつて算出される値である。

$$\text{沈降体積} = \frac{V}{W} \quad \dots \dots \dots \quad (I)$$

式(I)においてWは原料(石灰原料+珪酸原料)の総重量であり、Vは反応後得られた水性スラリーを24時間静置後に沈降した固形分が占める体積である。実際には通常次のようにして求める。まず反応後得られた総重量W₀gの水性スラリーからW₁gをメスシリンドラーに採取し、これを24時間静置し、沈降した固形分が占める体積V₁cm³を測定し、次式(II)より算出する。

$$\text{沈降体積} = \frac{V_1}{W_1 \times \frac{W}{W_0}} \quad \dots \dots \dots \quad (II)$$

— 5 —

なお、 π は式(I)と同義で原料の総重量を示す。

沈降体積を $1.5 \text{ cm}^3/\pi$ 以上にする方法としては、反応を攪拌下、 130°C 以上、とくに $150\sim230^\circ\text{C}$ 、最適には $160\sim210^\circ\text{C}$ で実施する方法が好適である。その際、反応系は液状に保持する必要があり、従つて反応は加圧下で実施される。

かくして得られた水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化したジメチルポリシロキサン及び/またはその誘導体のエマルションを添加混合する。

ジメチルポリシロキサン及びその誘導体としては、通常、 25°C における粘度が $0.5\sim10^{10}$ センチストークス、好ましくは、 $10^2\sim10^8$ センチストークスのものが使用される。

具体的には、SM-200（商品名、東レシリコーン糊製、ジメチルポリシロキサン）、KF-54及びKF-99（以上商品名、信越化学工業糊製、メチルフェニルポリシロキサン及びメチルハイドロジエンポリシロキサン）、SF-8418（商品名、東レシリコーン糊製、メチルカルボキシポリシロキサン）、両末端にOH基を有する変性ジメチルポリシロキサン、アミノメチルポリシロキサン等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、式 $-COOM$ で示されるカルボン酸塩、式 $-SO_3M$ で示されるスルホン酸塩、式 $-OSO_3M$ で示される硫酸エステル塩及び式 $>P-CO$



- 6 -

または $-P(=O)(OM)^2$ で示されるリン酸エステル塩から任意に選ばれたアニオン性付与基を有するものが使用される。なお、式中、MはK、Na、NH₄ またはトリエタノールアミンを表わす。

具体的には、例えば、ディプロジンK-25（商品名、東邦化学工業㈱製、デヒドロアビエテン酸カリウム）、ペレツクスOTP、ネオペレツクスF-25、ペレツクスNB、デモールPL、レベノールWX、レベノールWZ、エレクトロストリッパーE及びデモールEP（以上商品名、花王アトラス㈱製、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフニニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンジアルキルエーテルリン酸カリウム及びポリアクリル酸ナトリウム）、NIKKOL SMD-10（商品名、日光ケミカルズ㈱製、ステレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩）等が挙げられる。

本発明のエマルションは、上記ジメチルボリシロキサン又はその誘導体100重量部に対し、アニオン系界面活性剤0.1～30重量部、好ましくは、1～15



— 7 —

重量部を添加混合し、通常の方法に従い、ホモミキサー、ホモゲナイザー、コロイドミル、超音波乳化機等の乳化機を用いて乳化することによつて容易に得ることができる。

5 また、本発明のエマルションは、 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_3$ 、 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_4$ 等の環状シロキサンモノマーをドテシルベンゼンスルホン酸等の酸性触媒の共存下、上記アニオン系界面活性剤により乳化重合することによつても得ることができる。

10 本発明においては、ジメチルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションとして市販されている SM-490、SM-8701 及び SM-7060（以上商品名、東レシリコーン株製、いずれもジメチルポリシロキサンのアニオンエマルション）、SM-8706（商品名、15 東レシリコーン株製、ジメチルポリシロキサン両末端OH基変性アニオンエマルション）等も有利に使用できる。

本発明のエマルションの水性スラリーに対する添加量は得られる珪酸カルシウム成形体の撥水性を左右するが、添加量があまり多過ぎるとエマルションに含有される有機分（炭化水素基）のために、防火性・耐火性、耐熱性等の抵抗性が低下するので、通常、成形体重量当りエマルション中の固形分（不揮発分）換算で 20 重量%以下、好ましくは、1～1.5 重量%含有す



— 8 —

るよう^sに添加する。

かくして得られた水性スラリーとエマルションとの混合物は常法に従つて補強繊維を添加した後、加圧脱水成形される。勿論、補強繊維はスラリー製造前に予め添加しておいてもよい。その際の温度および圧力は通常 30 ~ 80 °C および 1 ~ 200 Kg/cm² の範囲であり、成形体の嵩密度の調整は加圧成形機のピストンストロークの調整により行なわれる。補強繊維としては周知の種々のものがいずれも使用でき、例えば石綿、¹⁰ 岩綿、ガラス繊維、パルプ等が使用される。普通、最終成形品中に 0.5 ~ 1.0 重量% 含有するよう¹⁵に添加される。

次いで得られた成形体を常法に従つて加圧下で水蒸気養生、いわゆるオートクレーブ養生する。この水蒸気養生により珪酸カルシウム水和物を、トバモライト²⁰ ゲル、C-S-H(I) または C-S-H(II) の場合は結晶性トバモライトまたはゾノトライトに、結晶性トバモライトの場合はゾノトライトにそれぞれ転移させる。この水蒸気養生による結晶の転移により嵩密度が低く機械的強度の優れた成形体を得ることができる。水蒸気圧は一般に高い程反応時間を短縮できるが、通常は 5 ~ 50 Kg/cm² の範囲である。最終成形品の結晶としてゾノトライトを所望する場合には 12 ~ 40 Kg/cm² 、結晶性トバモライトを所望する場合には 6 ~ 30



- 9 -

kg/cm^2 水蒸気が好適である。このような条件において前記した転移は普通容易に行なわれる。転移が所望するように行なわれない場合、このような場合は至めて稀であるが、例えばゾノトライトを所望するのに結晶性トバモライトが得られる場合は水蒸気圧を上げるか水蒸気養生の時間を延長すればよいし、また結晶性トバモライトを所望するのにゾノトライトが得られる場合は逆に水蒸気圧を下げるか水蒸気養生の時間を短縮すればよい。

高耐熱性の要求される用途においてはゾノトライトに転移させることが好ましい。次いで、乾燥処理すれば、所望の珪酸カルシウム成形体を得ることができる。ゾノトライトを含む水性スラリーと前記エマルションとの混合物を脱水成形して得られる成形体の場合は、前記水蒸気養生を行なうことなく、直ちに乾燥処理を行なえばよい。

以上説明した本発明によれば、嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に撥水化された珪酸カルシウム成形体が得られる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は「重量部」を示す。また、



— 10 —

自由破断面中芯部の撥水性（接触角）は次の様にして測定した。

即ち、成形体の破断面を水平になるよう設置し、上方より静かに約 0.05 ~ 0.1 ml の水滴を滴下したときの成形体破断面と水滴外周端部の接線がなす角度を測定した。

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 5

生石灰 (CaO 9.8%) 43.2 部に温水を加えて消化し、これに珪石 (SiO₂ 9.7%、Al₂O₃ 1.2%、Fe₂O₃ 10.09%) 46.8 部を添加した後、總水量が固形分に対し 30 倍になるよう水を加えた。この様にして得られた懸濁液をオートクレーブ中で 1.5 kg/cm²、200 °C の条件下で 2.5 時間攪拌しながら反応させたところ沈降体積 23 cm³/g のトバモライトグループの化合物から成る水性スラリーが得られた。この水性スラリーに、表 1 に示したジメチルポリシロキサン又はその誘導体 9.0 部をアニオン系界面活性剤 1.0 部にてホモミキサー中で乳化して得られたエマルションを不揮発分換算で成形体重量の 10 重量% となる様に耐アルカリガラス繊維 3 部とともに添加混合し、成形品嵩密度が 0.109/cm³ になる様に液量を調整し加圧脱水成形した。

得られた成形体をオートクレーブに仕込み、水蒸気圧 1.0 kg/cm²、180 °C の条件下で 7 時間水蒸気養生

- 11 -

した後乾燥し、夫々厚さ30%の成形体を得た。

これら成形体の嵩密度は $0.10 \pm 0.029/cm^3$ 、白
げ強さは $5 \pm 1.5 \text{kg}/cm^2$ の範囲内にあり、実施例1～
13で得られた成形体の自由破断面中芯部の撥水性は
表1に示す如く優れていた。これに対し、比較例1～
5で得られた成形体は撥水性を示さず、水漬を瞬時に
吸収した。

表 1

	ジメチルポリシロキ サン又はその誘導体	アニオン系界面活 性剤	撥水性 (接触角)
実施例1	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	デイブロジンE-25 (デヒドロアビエチン 酸カリウム)	102 度
実施例2	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ペレツクスOTP (ジアルキルスルホコ ハク酸ナトリウム)	108
実施例3	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ネオペレツクスF-25 (ドデシルベンゼンス ルホン酸ナトリウム)	115
実施例4	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ペレツクスN3 (アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム)	107
実施例5	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	デモールNL (ナフタレンスルホン 酸ナトリウムホルマリ ン結合物)	103



- 12 -

実施例 6	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	レペノールWX (ポリオキシニテレン アルキルニーテル硫酸 ナトリウム)	105
実施例 7	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	レペノールWZ (ポリオキシエチレン アルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム)	100
実施例 8	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	エレクトロストリッパーK (ポリオキシエチレン ジアルキルエーテルリ ン酸カリウム)	98
実施例 9	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	デモールEP (ポリアクリル酸ナトリウム)	115
実施例 10	KF-54 (メチルフェニルポリシロキサン)	デモールEP (ポリアクリル酸ナトリウム)	112
実施例 11	KF-99 (メチルハイドロジエンポリシロキサン)	デモールEP (ポリアクリル酸ナトリウム)	115
実施例 12	SF-84/8 (メチルカルボキシポリシロキサン)	デモールEP (ポリアクリル酸ナトリウム)	115
実施例 13	SH-200	NIKKOL SMD-10 (ステレン-マレイン 酸共重合体・ナトリウム塩)	105

- 13 -

比較例 1	SH-200	ノイゲン E T - / 20 (商品名、第一工業製 薬樹製、ポリオキシエ チレンアルキルエーテ ル) (非イオン性)	0 (吸水した)
比較例 2	SH-200	エマノーン 4110 (商品名、花王アトラ ス樹製、ポリエチレン グリコール脂肪酸エス テル) (非イオン性)	0 (吸水した)
比較例 3	SH-200	コータミン 86P (商 品名、花王アトラス株 製、テトラアルキルア ンモニウム塩) (カチ オン性)	0 (吸水した)
比較例 4	SH-200	サニゾール C (商品名、 花王アトラス樹製、ト リアルキルベンジルア ンモニウム塩) (カチ オン性)	0 (吸水した)
比較例 5	SH-200	—	0 (吸水した)

実施例 1 4 ~ 1 7 および比較例 6 ~ 7

実施例 1 において、表 2 に示したジメチルポリシロ
キサン又はその誘導体のエマルションを使用するほか
は全く同様にして厚さ 3.0 mm 、高密度 0.10 ± 0.02
 g/cm^3 、曲げ強度 $5 \pm 1.5 \text{ kg/cm}$ の成形体を得た。そ

- 14 -

のうち、実施例 14 ~ 17 で得られた成形体の自立破断面中芯部の撥水性は表 2 に示す如く優れていた。これに対し、比較例 6 および 7 で得られた成形体は撥水性を示さず、水滴を瞬時に吸収した。

表 2

	ジメチルポリシロキサン又はその 誘導体のエマルション	撥水性 (接触角)
実施例 14	SH-490 (ジメチルポリシロキサンア ニオンエマルション)	115 度
実施例 15	SM-8701 (ジメチルポリシロキサン アニオンエマルション)	114
実施例 16	SM-8706 (ジメチルポリシロキサン 両末端OH基変性アニオンエマルション)	110
実施例 17	SM-7060 (ジメチルポリシロキサン アニオンエマルション)	97
比較例 6	SM-8702 (商品名、東レシリコーン 株製、アミノアルキルポリシロキサンカチ オンエマルション)	0 (吸水した)
比較例 7	SH-8627 (商品名、東レシリコーン 株製、メチルフェニルポリシロキサンノニ オンエマルション)	0 (吸水した)



— 15 —

産業上の利用可能

以上のように、本発明方法は、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に撥水化された珪藻カルシウム成形体の製造法として有用である。



- 16 -

請求の範囲

(1) 水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び／またはその誘導体のエマルションを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法。

(2) 硅酸カルシウム水和物の、次式で算出される沈降体積が $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

$$\text{沈降体積} = \frac{V}{W}$$

[Wは固形原料(石灰質原料+珪酸原料)の総重量であり、Vは反応後得られた水性スラリーを24時間静置後に沈降した固形分が占める体積を示す。]

(3) ジメチルポリシロキサン又はその誘導体の25°Cにおける粘度が $0.5 \sim 10^{10}$ センチストークスであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(4) ジメチルポリシロキサン及び／又はその誘導体100重量部に対し、アニオン系界面活性剤を0.1～30重量部を添加して乳化することを特徴とする

— 17 —

請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載の方法。

(5) エマルションの添加量が差酸カルシウム成形体当たりエマルション中の圓形分換算で 1 ~ 20 重量% 相当であることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載の方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP81/00416

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all):

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. 3 C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched *

Classification System 1

Classification Symbols

IPC C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

Tokyo Koho 1920 - 1980

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴

Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages, ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁶
X	JP,A, 55-25452 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) 27, June, 1980 (27. 06. 80)	
Y	JP,B2, 53-31896 (Hooker Hiemie G.m.b.H) Column 5, lines 8 to 14	
A	Shikame Akira, Author "Silicone Jushi" 15, July, 1971 (15.07.71) Kogyo Chosakai P7	
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step.	
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	

* Special categories of cited documents: ¹⁸

"A" document defining the general state of the art

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed

"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search *

March 17, 1982 (17.03.82)

Date of Mailing of this International Search Report *

March 29, 1982 (29.03.82)

International Searching Authority ¹⁹

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer ²⁰

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 81/00416

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC)

Int. Cl. C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国特許公報 1920~1980

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 55-25452 (住友金属鉱山株式会社) 27, 6月, 1980 (27.06.80)	
Y	JP, B2, 53-31896 (フツカーヒエミー・Gmb H) 第5掲第8~14行	
A	鹿目 彩 著「シリコーン樹脂」 15, 7月, 1971 (15.07.71) 工業調査会 P7 ※「X」 特に関連のある文献であつて、当該文献のみで 発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの ※「Y」 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の 1以上上の文献との、当業者にとつて自明である組 合せによつて進歩性がないと考えられるもの ※「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準 を示すもの	

*引用文献のカテゴリー

「E」先行文献ではあるが国際出願日以
後に公表されたもの
「L」他のカテゴリーに該当しない文献
「O」口頭による開示、使用、展示等に
言及する文献

「P」国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日
以後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日以後に公表された文献であつて出
願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
のために引用するもの

IV. 認証

国際調査を完了した日 17.03.82	国際調査報告の発送日 29.03.82
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	査定のある取扱 特許庁審査官 屋 部 平 八 4 G 6 5 4 2